

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-357285

(P2002-357285A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int. CL <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
F 1 6 L 11/04		F 1 6 L 11/04	3 H 1 1 1
B 2 9 C 47/04		B 2 9 C 47/04	4 F 1 0 0
	47/20		Z 4 F 2 0 7
B 3 2 B 1/08		B 3 2 B 1/08	Z
	7/02		1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-126503 (P2001-126503)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成13年4月24日 (2001. 4. 24)	(71) 出願人	000000206 宇都宮産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(31) 優先権主張番号	特願2000-121926 (P2000-121926)	(72) 発明者	西 栄一 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2号 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平成12年4月24日 (2000. 4. 24)	(74) 代理人	100103584 弁理士 角田 新
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-98059 (P2001-98059)		
(32) 優先日	平成13年3月30日 (2001. 3. 30)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料用ホース

(57) 【要約】

【課題】層間の接着性に優れ、かつ帯電防止性及び燃料透過防止性に優れ、特に層間の接着強度の引取速度に対する依存性が少ない燃料ホースを提供する。

【解決手段】ポリアミド系樹脂に対する接着性エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなる内層 (A) と、接着性のポリアミド系樹脂からなる外層 (B) の積層構造を含む燃料用ホースを形成する。

(2)

特開2002-357285

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなる内層(A)とポリアミド系樹脂からなる外層(B)の積層構造を含む燃料用ホースであって、上記内層(A)は、ポリアミド系樹脂に対しての接着性エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体であり、上記\*

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] \geq 2 \times 10^3 / (17.8 \eta_{r(1)} - 19.1) \quad (1)$$

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] < 2 \times 10^3 / (17.8 \eta_{r(1)} - 19.1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(1)} - \eta_{r(2)} \geq 0.3 \quad (3)$$

(式中、 $[\text{COOH}]$ は、ポリアミド末端カルボキシル基当量濃度、 $[\text{NH}_2]$ は、ポリアミド末端アミノ基当量濃度、 $\eta_{r(1)}$ 、 $\eta_{r(2)}$ は、それぞれポリアミド12(a)及びポリアミド12(b)の相対粘度を示す。以下、同じ。)上記内層(A)に対して20N/cm以上の接着強度を示すポリアミド系樹脂であることを特徴とする燃料用ホース。

【請求項2】前記接着性エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体は、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、エステル基、アミド基、アルデヒド基、アミノ基、加水分解性シリル基、シアノ基、炭素-炭素二重結合、スルホン酸基及びエーテル基からなる群より選択される少なくとも一つの官能基が導入された接着性重合体である請求項1に記載の燃料用ホース。

【請求項3】前記接着性エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体が、エチレンに基づく重合単位及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位のモル比が30/70~70/30であり、エチレン及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の合計モル数に対して酢酸ビニルに基づく重合単位が0.1~15モル%、かつ、(パーフルオロアルキル)エチレンに基づく重合単位が0.01~5モル%であるエチレン-テトラフルオロエチレン-酢酸ビニル(パーフルオロアルキル)エチレンの共重合体である請求項1に記載の燃料用ホース。

【請求項4】内層の接着性エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体の体積固有抵抗率が、 $1 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項1~3のいずれかに記載の燃料用ホース。

【請求項5】請求項1~4のいずれかに記載の燃料用ホースに、さらにポリアミド系樹脂からなる最外層を設ける燃料用ホース。

【請求項6】請求項1~3のいずれかに記載の燃料用ホースに、さらにフッ素系樹脂からなる最内層を設ける燃料用ホース。

【請求項7】最内層のフッ素系樹脂の体積固有抵抗率が $1 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項6に記載の燃料用ホース。

【請求項8】請求項1~3のいずれかに記載の燃料用ホースに、さらにポリアミド系樹脂からなる最外層及びフッ素系樹脂からなる最内層を設ける燃料用ホース。

\*外層(B)は、式(1)を満足するポリアミド12

(a)であるか、又は式(1)を満足するポリアミド12(a)と、式(2)を満足するポリアミド12(b)との混合物であり、かつ、当該ポリアミド12(a)とポリアミド12(b)は、式(3)を満足するものであり。

【請求項9】最内層のフッ素系樹脂の体積固有抵抗率が $1 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項8に記載の燃料用ホース。

【請求項10】体積固有抵抗率が $1 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ のフッ素系樹脂からなる最内層をさらに設ける請求項6に記載の燃料用ホース。

【請求項11】ポリアミド系樹脂からなる最外層をさらに設ける請求項10に記載の燃料用ホース。

【請求項12】内層と外層が共押出成形により形成される請求項1~11のいずれかに記載の燃料用ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層間の接着強度に優れ、かつ帯電防止性及び燃料透過防止性に優れた燃料輸送用の積層ホース(本発明においては、単に燃料用ホースと称する。)に関する。より詳しくは、50m/minの高速引取速度においても、20N/cm以上の層間接着強度を示し、ホース製造時における引取速度に対する層間接着強度の依存性が少ない燃料用ホースに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、フッ素系樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、低摩擦性及び低誘電特性等に優れているため、幅広い分野で用いられている。例えば、積層体の重要な用途としては、高温環境等の過酷な条件にさらされる自動車のエンジンルーム内で使用される燃料用ホース等が挙げられる。

【0003】燃料用ホースは、アルコールや芳香族化合物を含むガソリン燃料が移送される配管用ホースである。近年、燃料用ホースからのガソリン透過に関する規制は一段と厳しくなり、これらに対する対策として、2層構造等の多層構造の燃料用ホースが提案されている。とりわけ燃料に直接接する内層には、燃料中に存在するエタノールやメタノール等の腐食性の材料に対する耐薬品性及びこれらを透過させないガスバリアー性のある樹脂を使用することが求められている。この点、内層材料としては、耐熱性、耐薬品性、ガスバリアー性のあるフッ素系樹脂が最も好ましいものの一つと考えられる。

【0004】ただし、フッ素系樹脂の燃料用ホース内を液体燃料が通過する際に静電気が発生し帯電する場合には、フッ素系樹脂に導電性を付与する等の方法で発生す

50

(3)

特開2002-357285

3

る静電気を放電させることが必要となる。

【0005】一方、燃料用ホースの外層には、通常比較  
的耐久性があるポリアミド6、ポリアミド11、及びポ  
リアミド12等のポリアミド系樹脂が使用されることが  
多い。

【0006】こうした燃料用ホースを構成する積層体  
においては、加工中や使用中に、層間剥離が生じないよ  
う、強固な層間接着強度が必要である。接着強度を高め  
る手段としては、予めフッ素系樹脂チューブを成形して  
おき、表面処理を行った後にポリアミド系樹脂を被覆す  
る方法や接着性樹脂を用いる共押出成形法等が挙げられ  
る。特に接着性樹脂を用いる共押出成形法は、表面処理  
工程が不要なため、低コストな方法と言える。

【0007】従来、フッ素系樹脂からなる内層とポリア  
ミド系樹脂からなる外層との積層構造を含む燃料用ホー  
スを構成しようとするときのような問題があった。すな  
わち、フッ素系樹脂は本来接着性に乏しく、フッ素系樹  
脂のチューブやフィルム等を直接外層のポリアミド系樹  
脂からなる基材により被覆しても充分な接着強度は得ら  
れない。また、ある程度の接着強度が得られる場合で  
も、ポリアミド系樹脂の種類により接着強度がばらつき  
やすく、接着強度が実用的に不充分であることが多かつ  
た。

【0008】このように、内層のフッ素系樹脂と外層の  
ポリアミド系樹脂との直接接着が困難なことから、両層  
の間に、フッ素系樹脂とポリアミド系樹脂の双方に対  
して接着性能を有する接着性樹脂層を介在させる試みが盛  
んに行われている。

【0009】かかる層間に介在させる接着性樹脂とし  
て、例えばポリアミド系樹脂とフッ素系樹脂の混合物  
(ブレンド) (例えば、特開平7-53823、特開平  
7-53824、特開平8-156199、特開平4-  
224939、特開平8-258212等を参照。)、  
接着性フッ素系樹脂 (例えば、WO98/55557、  
WO99/45044等を参照。)、接着性ポリアミド  
系樹脂 (例えば、特開平9-194815等を参照。)  
等の提案がなされている。

\*

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] \geq 2 \times 10^1 / (17.8 \eta_{r(1)} - 19.1) \quad (1)$$

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] < 2 \times 10^1 / (17.8 \eta_{r(1)} - 19.1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(1)} - \eta_{r(2)} \geq 0.3 \quad (3)$$

(式中、 $[\text{COOH}]$  は、ポリアミド末端カルボキシル基当  
量濃度、 $[\text{NH}_2]$  は、ポリアミド末端アミノ基当量濃  
度、 $\eta_{r(1)}$ 、 $\eta_{r(2)}$  は、それぞれポリアミド12(a)  
及びポリアミド12(b)の相対粘度を示す。以下、同  
じ。) 上記内層(A)に対して20N/cm以上の接着  
強度を示すポリアミド系樹脂であることを特徴とする燃  
料用ホース。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形  
態を詳細に説明する。本発明の燃料用ホースにおいて、

4

\*【0010】しかしながら、これらの接着性樹脂層を介  
在させた燃料用ホースにおいても、フッ素系樹脂層とポ  
リアミド系樹脂層間の接着強度は、成形条件、特に引取  
速度によってばらつき、充分な接着強度が安定的には得  
られないという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述  
の問題点を解決しようとするものであり、ポリアミド系  
樹脂からなる外層と、フッ素系樹脂、特にエチレン-テ  
トラフルオロエチレン系共重合体からなる内層を含む燃  
料用ホースにおいて、層間の接着強度が、引取速度に実  
質的に依存することなく、内層と外層間の接着強度に優  
れ、かつ、帯電防止性及び燃料透過防止性に優れた燃料  
用ホースを得ることである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題  
を解決するために鋭意検討した結果、接着性のポリアミ  
ド系樹脂及び接着性のエチレン-テトラフルオロエチレ  
ン系共重合体を積層することにより、この両層が極めて  
強固に接着した2層以上の積層構造を含む燃料用ホース  
が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明に従えば、次の燃料用ホ  
ースが提供される。エチレン-テトラフルオロエチレン  
系共重合体からなる内層(A)とポリアミド系樹脂から  
なる外層(B)の積層構造を含む燃料用ホースであつ  
て、

【0014】上記内層(A)は、ポリアミド系樹脂に対  
しての接着性エチレン-テトラフルオロエチレン系共重  
合体であり、

【0015】上記外層(B)は、式(1)を満足するポ  
リアミド12(a)であるか、又は式(1)を満足する  
ポリアミド12(a)と式(2)を満足するポリアミド  
12(b)との混合物であり、かつ、当該ポリアミド1  
2(a)とポリアミド12(b)は、式(3)を満足す  
るものであり、

【0016】

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] \geq 2 \times 10^1 / (17.8 \eta_{r(1)} - 19.1) \quad (1)$$

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] < 2 \times 10^1 / (17.8 \eta_{r(1)} - 19.1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(1)} - \eta_{r(2)} \geq 0.3 \quad (3)$$

内層(A)を構成するものは、基本的にエチレン-テ  
トラフルオロエチレン系共重合体(以下、単にETFEと  
称することがある。)である。

【0018】ETFEとしては、テトラフルオロエチレ  
ンとエチレンとを70/30~30/70(モル比)で  
共重合させたもの、又はさらにこれらと1種以上のフル  
オロオレフィンやプロピレン等エチレン以外の他の共重  
合可能なモノマーとを共重合させた共重合体が好まし  
い。より好ましくは、テトラフルオロエチレン/エチレ  
ン/他の共重合可能なモノマーがモル比で30~60/

50

(4)

特開2002-357285

5

20~60/0~40、特に40~60/35~60/0~5の割合で共重合された共重合体である。

【0019】かかる他の共重合可能なモノマーとしては、プロピレン、ブテン等の $\alpha$ -オレフィン；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、（パーフルオロプロチル）エチレン等の（パーフルオロアルキル）エチレン等の不飽和基に酸素原子を有するフルオロオレフィン；アルキルビニルエーテル、（フルオロアルキル）ビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類；（フルオロアルキル）アクリレート、（フルオロアルキル）メタクリレート等の（メタ）アクリレート類；ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等の不飽和基に酸素原子を有しないテトラフルオロエチレンを除くモノマー等が挙げられる。また、これらは併用することもできる。以上のように本発明においてETFEとは、このような他の共重合可能なモノマーとの共重合体を含むエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体の意味で使用する。

【0020】本発明におけるETFEとしては、特に、エチレンに基づく重合単位及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位のモル比が30/70~70/30であり、エチレン及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の合計モル数に対して酢酸ビニルに基づく重合単位が0.1~15モル%、かつ、（パーフルオロアルキル）エチレンに基づく重合単位が0.01~5モル%であるエチレン-テトラフルオロエチレン-酢酸ビニル（パーフルオロアルキル）エチレンの共重合体が好ましい。これは、請求項3に規定する態様である。

【0021】本発明においては、ETFEは、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等公知の各種重合方法により製造でき、また、一槽ないし多槽式の攪拌型重合装置、管型重合装置を使用する、回分式又は連続式操作とすることができる。いずれの方法によって得られたETFEも好適に本発明の目的に使用することができる。

【0022】本発明においては、ETFEは、ポリアミド系樹脂に対しての接着性重合体であることを特徴とするが、ここで「接着性重合体」とは、ポリアミド系樹脂に対して接着性を有するETFEであり、具体的には、接着性を付与する処理、すなわち、接着性を付与する官能基が導入されたETFEを意味する。

【0023】接着性を付与する官能基は、反応性や極性を有する基で、例えばカルボキシル基、1分子中の2つのカルボキシル基が脱水縮合した残基（以下、カルボン酸無水物残基という。）、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、エステル基、アミド基、アルデヒド基、アミノ基、加水分解性シリル基、シアノ基、炭素-炭素二重結合、スルホン酸基及びエーテル基等が好ましいものとして挙げられる。なかでも、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基及び

6

炭素-炭素二重結合が好ましい。このような官能基は、ETFE1分子中に異なる種類のものが2種類以上存在していても良く、また1分子中に2個以上存在していても良い。

【0024】かかる官能基の導入方法としては、（1）グラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有する化合物（以下、グラフト性化合物と云う）をETFEにグラフトさせる方法、（2）ETFE重合時に使用する上述の共重合可能なモノマーの少なくとも1つ以上に官能基を含有させる方法、（3）遊離ラジカル等によりETFEを変性する方法、又は分子鎖の切断を引き起こし低分子量化する方法がある。

【0025】（1）ETFEにグラフトさせる方法は、グラフト性化合物をETFEにグラフトする方法である。（例えば、特開平7-173446号、特開平10-311461号等を参照。）

【0026】具体的には、ETFE、グラフト性化合物及び遊離ラジカル発生剤を、遊離ラジカルが発生する温度下に溶融混合して、ETFEにグラフト性化合物をグラフトする。最も好ましくは、押出成形機や射出成形機のシリンダー中で溶融混合しながらグラフト化を行う方法である。グラフト化により官能基が導入されたETFEは、ペレット等の形態の成形材料となしうる。なお、後記するように、押出成形機等の成形機中でグラフト化を行い、引続き多層押出等を行い多層ホース等の成形物を得ることもできる。

【0027】ここで、グラフト性化合物とは、上記したカルボキシル基等の官能基と、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和二重結合を末端に有する有機基、パーオキシ基、アミノ基等の結合性基とを有する化合物である。例えば、不飽和カルボン酸、エポキシ基含有不飽和化合物、加水分解性シリル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有パーオキシ化合物等が好ましいものとして挙げられ、特に無水マレイン酸、無水フマル酸等の不飽和カルボン酸無水物が最も好ましい。これらグラフト性化合物は、ETFE100質量部あたり0.01~100質量部程度使用することが好ましい。

【0028】また、遊離ラジカル発生剤としては、分解温度が120~350℃の範囲で、半減期が1分前後のものが好ましい。例えば、ケトンパーオキシド類、2,5-ジメチル-2,5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサンのジアルキルパーオキシド類；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；tert-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；tert-ブチルパーオキシイソブチレート等のアルキルパーエステル類；ジクロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；ジミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。これらは、グラフト性化合物1質量部あたり0.1~10質量部程度使用

(5)

特開2002-357285

7

することが好ましい。

【0029】(2)また、ETFE重合時に、使用する上述の共重合可能なモノマーの少なくとも1つ以上に官能基を含有させる方法においては、用いる官能基含有モノマーとして、例えば次の(a)～(e)のようなものが挙げられる。

【0030】(a)  $R_1(OCF_2XCF_2)_mOCF=CF_2$  (ここで、 $R_1$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、 $X$ はフッ素原子又はトリフルオロメチル基、 $m$ は1～6の整数を表す。)で表されるパーフルオロビニルエーテル系モノマー；

(b)  $CH_2OC(=O)CF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $FOSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 等の容易にカルボン酸基やスルホン酸基に変換可能な基を有するパーフルオロビニルエーテル系モノマー；

(c) 酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマー；

(d) エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；及び

(e) メチルアリルエーテル等のアリルエーテル系モノマー等である。

【0031】これらの共重合可能なモノマーは、その1種を用いてもよく、さらに2種以上組み合わせて使用してもよい。また、遊離ラジカル等により官能基を発現させてもよく、重合開始剤に官能基を含有する化合物を用いてもよい。

【0032】(3)一方、遊離ラジカル等により、ETFEを変性する方法又は分子鎖の切断を引き起こし低分子量化する方法としては、ETFE100質量部に対して、0.01～10質量部程度のパーオキシド類を配合し、パーオキシド類の分解温度以上で溶融混練し、パーオキシド類から発生する遊離ラジカルによりETFEを変性又は分子鎖の切断を引き起こし低分子量化する方法等である(例えば、特開平11-320770号等を参照。)

【0033】本発明において、接着性を付与する官能基を導入する処理とは、このようにETFEを変性又は分\*

$$[COOH] + [NH_2] \geq 2 \times 10^1 / (17.8\eta_{r(1)} - 19.1) \quad (1)$$

$$[COOH] + [NH_2] < 2 \times 10^1 / (17.8\eta_{r(1)} - 19.1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(1)} - \eta_{r(2)} \geq 0.3 \quad (3)$$

【0040】(なお、式中、 $[COOH]$ は、ポリアミド末端カルボキシル基当量濃度、 $[NH_2]$ は、ポリアミド末端アミノ基当量濃度、 $\eta_{r(1)}$ 、 $\eta_{r(2)}$ は、それぞれポリアミド12(a)及びポリアミド12(b)の相対粘度を示す。ここで、 $[COOH]$ は、 $COOH$ の当量濃度、 $[NH_2]$ は、 $NH_2$ の当量濃度であり、それぞれ、アルカリ及び酸による滴定値から求められる値である。)

【0041】上記において、末端カルボキシル基及び末端アミノ基濃度の測定及び、相対粘度( $\eta_r$ )は、後述の方法で測定した値である。

8

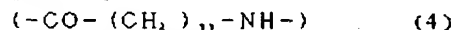
\* 分子鎖の切断を引き起こし低分子量化することにより、接着性を付与する処理も含む。従って、その他の方法として、高エネルギー線等を照射したり、300℃以上、好ましくは330～400℃で5～30分間の加熱処理しETFEを変性又は低分子量化することにより、接着性を付与する処理であってもよい。

【0034】本発明の燃料用ホースの内層(A)を形成するETFEには、その性能を損なわない範囲において、さらに他の熱可塑性樹脂、シリカ、カーボン、ガラス繊維、炭素繊維等の充填剤、顔料、可塑剤、接着付与剤、シランカップリング剤、難燃剤、光安定剤等の任意の成分を混合できる。

【0035】一方、本発明の燃料用ホースにおいて、外層(B)は、ポリアミド系樹脂により形成される。本発明においては、ポリアミド系樹脂(以下、単にPAと記述することがある。)も、この接着性重合体であることを特徴とする。「接着性重合体」とは、ETFEの場合と同様に、接着性を付与する処理がされた接着性ポリアミド系樹脂であることを意味する。

【0036】接着性ポリアミド系樹脂としては、後々のものがあり得るが、基本的には、末端アミノ基、末端カルボキシル基の数及び樹脂の相対粘度を特定の範囲に規定するものである。なかでもアミド結合(—CONH—)を有する、式(4)で示される重合単位を有するポリアミド12(以下、PA12と表記する場合がある。)が好ましいものとして挙げられる。

【0037】



【0038】かかる接着性のポリアミド12としては、(i)式(1)を満足するポリアミド12(a)であるか、又は(ii)式(1)を満足するポリアミド12(a)と式(2)を満足するポリアミド12(b)との混合物であり、かつ、当該ポリアミド12(a)とポリアミド12(b)は、式(3)を満足するポリアミド混合物であることが好ましい。

【0039】

【0042】また、本発明においては、式(1)における $[COOH] + [NH_2]$ の上限は、30以下であることが好ましい。 $[COOH] + [NH_2]$ が30よりも大きくなると、分子量が低くなり連続安定したベレット化が困難となる。

【0043】本発明においては、このような接着性ポリアミド系樹脂からなるポリアミド系樹脂の外層(B)を、ETFEからなる内層(A)に積層することにより、20N/cm以上の接合強度を示す積層体とすることができる。

50

(6)

特開2002-357285

9

【0044】本発明において、かかる接着性ポリアミド系樹脂としては、上記した単独のポリアミド12(a)でもよく、ポリアミド12(a)とポリアミド12(b)の混合物(ブレンド)であってもよい。混合物を使用する場合、ポリアミド12(a)とポリアミド12(b)の質量比は、好ましくは2~60/40~98(質量%)、より好ましくは5~50/50~95(質量%)である。

【0045】上記のように、ポリアミド12(a)とポリアミド12(b)のブレンドにより、接着性が付与できるメカニズムは明確ではないが、次のように推察される。すなわち、両者には、溶融時の粘性に差があるため、ETFEとの共押出成形時に、より低い粘性の接着性ポリアミド12(a)が選択的に、ETFEとポリアミド系樹脂との界面近傍に分布することになるため、当該層間に高い接着強度が発現した積層体が得られると推察される。

【0046】本発明において、式(1)を充足するポリアミド12(a)は、特に限定するものではなく、例えば、12-アミノドデカン酸及び/又はドデカンラクタムを主体とし、これに接着性を向上させるために、①ジアミン、②トリアミン、③ジカルボン酸及び④トリカルボン酸等の多官能モノマーを添加併用し、重合させて得ることができる。

【0047】①ここで、重合に併用するジアミンとしては、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,13-トリデカンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ノルボルナンジアミノメチル、イソボルンジアミン等が挙げられる。

【0048】②また、重合に併用するトリアミンとしては、ジエチレントリアミン、ビス(ペンタメチレン)トリアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、ビス(ヘプタメチレン)トリアミン、ビス(オクタメチレン)トリアミン、ビス(ノナンメチレン)トリアミン、ビス(デカンメチレン)トリアミン、ビス(ウンデカメチレン)トリアミン、ビス(ドデカメチレン)トリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン等が挙げられる。

【0049】③さらに、重合に併用するジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

【0050】④また、重合に併用するトリカルボン酸としては、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,3,5-

10

5-ペンタントリカルボン酸、1,2,6-ヘキサントリカルボン酸、1,3,6-ヘキサントリカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメシン酸等が挙げられる。

【0051】これらの多官能モノマーの添加量は、12-アミノドデカン酸及び/又はドデカンラクタムに対し、0.2~10質量%、好ましくは0.5~10質量%程度が好ましい。

【0052】一方、本発明において、式(2)を充足するポリアミド12(b)は、従来公知の製法、例えば、12-アミノドデカン酸及び/又はドデカンラクタムを重合させることにより得ることができる。

【0053】ポリアミド系樹脂としては、上記のごときモノマーを重合させて得られたものを基本とするが、さらにこれに、本発明の目的を損なわない範囲で、50質量%未満、好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、最も好ましくは20質量%以下の範囲で、1種以上の他のモノマーを共重合させたものであってもよい。

【0054】共重合の場合に用いる他のモノマーとしては、例えばε-カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、ε-エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドン、11-アミノウンデカン酸、ウンデカンラクタム、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等のジアミン、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸等のジカルボン酸等を挙げることができる。

【0055】本発明におけるポリアミド系樹脂は、上記のモノマーから回分式(バッチ)重合法、連続式重合法等のそれ自身公知のポリアミド重合法により製造される。重合に使用できる装置は、例えば、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続重合装置、管状連続重合装置、混練反応押出機等が好ましく挙げられる。

【0056】この場合、溶融状態で閉鎖反応や初期重合をさせる前重合工程と、それに続く、常圧下あるいは減圧下、溶融状態で重合させて高分子量化する後重合工程とに分けて行うこともできる。また、重合促進のため、固相重合法を適用することもできる。

【0057】本発明に用いるポリアミド系樹脂としては、さきに述べたモノマーを重合させて得られたものを基本とするが、さらにこれに、本発明の目的を損なわない範囲で、40質量%以下、好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下の範囲で、その他のポリアミド系樹脂やポリアミド系樹脂以外の樹脂を混合してもよい。

【0058】混合に供するポリアミド系樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド6・10、ポリアミド6・12、ポリアミド12・12、ポリアミド6/66共重合体、ポリアミド6/

(7)

特開2002-357285

11

12共重合体等が挙げられ、また、ポリアミド系樹脂以外の樹脂としては、ポリプロピレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、ポリフェニレンオキソド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を挙げることができる。

【0059】本発明で使用するポリアミド系樹脂には、可塑剤や耐衝撃剤を配合することもできる。可塑剤としては、例えば、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、*p*-ヒドロキシ安息香酸と炭素数6〜21の直鎖又は分岐鎖アルコールとのエステル（例えば、2-エチルヘキシル *p*-ヒドロキシベンゾエート）等が挙げられる。可塑剤の配合量は、形成されるチューブの破壊圧力が低下したり、可塑剤のブリードアウトの問題が発生しない範囲で配合することが好ましく、通常、可塑剤の配合量は、ポリアミド系樹脂成分100質量部に対して、0〜30質量部、好ましくは0〜15質量部である。

【0060】また、耐衝撃剤としては、例えば、アイオノマー、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンターポリマー、ポリスチレン・ポリエチレンブチレンブロック共重合体、ポリスチレン・水添ポリイソブレンブロック共重合体、エチレンオクテンゴム等のゴム、エラストマー、又はそれらの変性物、さらにそれらの混合物等が使用できる。

【0061】耐衝撃剤の配合量は、チューブの破壊圧力が低下したり耐衝撃性の問題が発生しない範囲で添加することが好ましく、通常ポリアミド系樹脂成分100質量部に対して0〜20質量部、好ましくは0〜10質量部である。

【0062】さらに、本発明におけるポリアミド系樹脂\*30

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] \geq 2 \times 10^3 / (17.8 \eta_{\text{r}(0.5)} - 19.1) \quad (1)$$

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] < 2 \times 10^3 / (17.8 \eta_{\text{r}(0.5)} - 19.1) \quad (2)$$

$$\eta_{\text{r}(0.5)} - \eta_{\text{r}(0.1)} \geq 0.3 \quad (3)$$

であり、内層(A)に対して20N/cm以上の接着強度を示すようなPAである。これが請求項1に規定する態様である。

【0066】また、前記接着性ETFEに導入される官能基の好ましい事例は、請求項2に記載されているとおり、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、エステル基、アミド基、アルデヒド基、アミノ基、加水分解性シリル基、シアノ基、炭素-炭素二重結合、スルホン酸基及びエーテル基からなる群より選択される少なくとも一つの官能基が導入された接着性ETFEである。

【0067】本発明の燃料用ホースにおいて、内層(A)と外層(B)の接着強度は、少なくとも20N/cm以上、好ましくは30N/cm以上、さらに好ましくは40N/cm以上、最も好ましくは50N/cm以上である。

【0068】特に本発明においては、燃料用ホース製造

12

\*には、その目的を損なわない範囲で、フェノール系、チオエーテル系、ホスファイト系、アミン系等の酸化防止剤；サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、金属錯塩系等の紫外線吸収剤；HALS系の耐候性改良剤；アルキルアミン、アルキルアミド、アルキルエーテル、アルキルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルホスフェート、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン等の帯電防止剤；赤リン、酸化スズ、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機難燃剤；ハロゲン系、焼酎エステル系、メラミン又はシアヌル酸系の有機難燃剤；三酸化アンチモン等の難燃助剤；その他核剤、油剤、顔料、染料等を配合することができる。

【0063】本発明の燃料用ホースにおいて、上記したETFEからなる内層(A)とPAからなる外層(B)の積層構造を形成する場合は、つぎのような積層の態様がありうる。

【0064】ETFEとして、ポリアミド系樹脂に対しての接着性ETFEを使用する場合、PAは、式(1)を満足する接着性ポリアミド12(a)であるか、又は式(1)を満足するポリアミド12(a)と、式(2)を満足するポリアミド12(b)との接着性ポリアミドとの混合物であり、かつ、当該ポリアミド12(a)とポリアミド12(b)は、式(3)を満足するポリアミド混合物の場合であり、

【0065】

時、例えば50m/minの高速引取速度においても、このような高い層間接着強度を得ることができる。言い換えれば、本発明においては、燃料用ホース製造時における引取速度に対する層間接着強度の依存性が極めて少ないという大きな特徴を有するのである。

【0069】上記において、接着性PAの官能基と接着性ETFEの官能基の組み合わせは、化学結合が形成出来るように選択することが好ましい。すなわち、接着性PAの末端がアミノ基過剰の場合には、接着性ETFEの官能基は酸性基であるものを、一方接着性PAの末端がカルボキシル基過剰の場合には、接着性ETFEの官能基は、塩基性基のものが好ましい。

【0070】本発明の燃料用ホースが液体燃料の輸送に用いられる場合に、内層、特に最内層材料に、帯電防止性が要求される場合がある。この場合には、帯電防止性を有効に奏させる点から、帯電防止性の尺度としての導電性の指標となる体積固有抵抗率は、1〜10<sup>10</sup>Ω・cm

(8)

特開2002-357285

13

mの範囲とすることが好ましい。

【0071】導電性は、導電性付与フィラーを内層に添加することにより発現することが好ましい。導電性付与フィラーとしては、銅、ニッケル、銀等の金属粉末；鉄、ステンレス鋼等の金属微粒；カーボンブラック；酸化亜鉛、ガラスビーズ、酸化チタン等の表面を金属スパッタリング、無電解メッキ等によりコーティングした金属無機化合物が挙げられる。中でもカーボンブラックは、その粒子表面に水酸基やカルボキシル基が存在し、これも接着性基として内層の接着性を向上させることができるので、最も好ましい。

【0072】導電性付与フィラーの配合量は、フィラーの種類、最内層を形成するETFEやフッ素系樹脂の組成、燃料用ホースの設計導電性能、成形条件等により適宜決定されるが、おおむねETFE等内層を構成する樹脂100質量部に対して1〜30質量部、特に5〜20質量部程度であることが好ましい。

【0073】本発明の燃料用ホースは、接着性PAと接着性ETFEを積層した積層構造を基本とするが、さらに以下の層構成のものであってもよい。すなわち、

(1) PA/接着性PA/接着性(導電性であってもなくてもよい。)ETFE、接着性PA/接着性ETFE/(導電性であってもなくてもよい。)フッ素系樹脂の3層ホース；(2) PA/接着性PA/接着性ETFE/(導電性であってもなくてもよい。)フッ素系樹脂、接着性PA/接着性ETFE/フッ素系樹脂/導電性フッ素系樹脂の4層ホース；(3) PA/接着性PA/接着性ETFE/フッ素系樹脂/導電性フッ素系樹脂の5層ホース等の積層構造であってもよい。ここで接着性ETFE以外のフッ素系樹脂としては、通常のETFE又はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体が好ましい。これらは、請求項5〜11に規定されている構成に対応するものである。

【0074】本発明の燃料用ホースのサイズは、特に限定されないが、外径は、5〜30mm、内径は、3〜25mmの範囲が好ましい。また、燃料用ホースを構成する各層の厚みは、特に限定されないが、それぞれ0.05〜2.0mmの範囲が好ましい。一例として、外径8mm、内径6mm、厚み1mm(内層0.2mm、外層0.8mm)の燃料用ホースが挙げられる。

【0075】本発明の積層構造を含む燃料用ホースの成形方法としては、押出機により、円筒状の内層及び外層を別々に形成し、内層に外層を熱収縮チューブにより被覆する方法や、先ず内層チューブを内層押出機で形成し、この外周面に、外層押出機で外層を形成する方法等もあるが、外層をなす接着性PAと内層の接着性ETFEとを溶融状態で共押出成形し、両者を熱融着(溶融接着)して一段で2層構造のホースを形成する共押出成形によるものが最も好ましい。

【0076】また、3層以上の積層構造を含む場合も、

14

これに準じて共押出成形することができる。一般的には、外層、内層のそれぞれの樹脂を予めペレット化しておくことが好ましい。すなわち、ETFEやポリアミド系樹脂に、混合する樹脂、及び可塑剤等各種添加剤の所定量を、V型ブレンダー、タンブラー等の低速回転混合機やヘンシェルミキサー等の高速回転混合機を用いて混合した後、一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機等で溶融混練し、ペレット化する。なお可塑剤等の高温で液体のものは、溶融混練機のシリンダーの途中から注入して、溶融混練することもできる。

【0077】また、ペレット化は、すべての樹脂成分が溶融する温度において機械的に混練し、ペレット化することが好ましい。特に導電性付与フィラーをフッ素系樹脂と均一混合するためには、同方向二軸押出機を用いることが好ましい。

【0078】また、共押出成形を行う際に、各層の組成を形成する全構成要素をそれぞれ押出機のホッパーに供給して押出機の中で各層のコンパウンディングやグラフト化等を行い、引続き共押出成形を行うことにより、コンパウンド化、グラフト化等と共押出成形をほぼ同時に行うことも好ましい。

【0079】本発明において、ポリアミド系樹脂の特性は、以下の方法で測定したものである。

①[ポリアミド系樹脂の末端カルボキシル基濃度の測定]：三つ口ナシ型フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、ベンジルアルコール40mLを加えた後、空気を流下し、180℃に設定したオイルバスに浸漬する。上部に取り付けた攪拌モーターにより攪拌溶解し、指示薬にフェノールフタレインを用いてN/20の水酸化カリウム(エタノール溶液)で滴定を行い、次式で規定濃度を求める。

$$[\text{COOH}] = \text{COOH当量} / 10^3 \text{ g}$$

②[ポリアミド系樹脂の末端アミノ基濃度の測定]：活栓付三角フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、あらかじめ調整しておいた溶媒フェノール/メタノール(体積比9/1)の40mLを加えた後、マグネットスターラーで攪拌溶解し、指示薬にチモールブルーを用いてN/20の塩酸で滴定を行い、次式で規定濃度を求める。

$$[\text{NH}_2] = \text{NH}_2\text{当量} / 10^3 \text{ g}$$

③[ポリアミド系樹脂の相対粘度( $\eta_r$ )の測定]：JIS K6810に準じ、98質量%硫酸を溶媒として、ポリアミド試料を濃度10g/dm<sup>3</sup>として完全に溶解した後、ウベロデ型粘度計を用い、25℃で測定する。

【0082】また、本発明において、燃料用ホースの各物性は、以下の方法で測定されたものである。

④[接着強度(溶融接着強度)の測定]：押出成形したホース(積層ホース)を20cm長に切断し、それをさらに縦に切断したものを試料として使用する。外層と内

50



(9)

特開2002-357285

15

層を端から1cm強制的に剥離し、使用機器として小型テンシロンを用いて、外層と内層をはさみ、片方を30mm/minで引っ張る。最高強度を接着強度(N/cm)とする。

【0083】本発明において、かくして測定される燃料用ホースの接着強度は、20N/cm以上であることが好ましい。さらに好ましくは30N/cm以上、より好ましくは40N/cm以上、最も好ましくは50N/cm以上である。

【0084】また、ホース製造時の引取速度に対する依存性ができるだけ小さいことが好ましく、50m/minの高速引取時においても、20N/cm以上であることが好ましい。

【0085】②【導電性の測定】：体積固有抵抗率を測定した結果より評価する。①で接着強度を測定した際に剥離されて得られる内層を試料として用いる。Loresta AP（三菱化学社製）等の測定器を用いて、四端針プローブを試料に10N荷重で接触させ、体積固有抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を測定する。本発明において内層の体積固有抵抗率は、 $1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であることが好ましい。

【0086】③【ガスバリアー性の測定】：積層ホースを10cm長に切断したものを試料として使用する。試料を $110^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 乾燥し、質量測定を行った後、これに燃料を封入して両端を密封する。

【0087】これを $60^\circ\text{C}$ の恒温槽内にセットし、24hr後にホースを取り出し、室温に戻ったところで質量測定を行う。質量変化を内層表面積と24hrで除して燃料透過係数( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )を算出する。

【0088】なお、試験燃料としてイソオクタン/トルエン(体積比1/1)の混合燃料を使用した場合、燃料透過係数は $6(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満が好ましく、 $0.5(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満がより好ましく、 $0.1(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満が最も好ましい。

【0089】なお、ガスバリアー性を充分確保するため、内層(ETFE)の厚みは、 $0.1\text{mm}$ 以上が好ましい。特に好ましくは内層(A)とフッ素系樹脂層で2層以上の層構成とし、その厚みの合計が $0.1\text{mm}$ 以上が望ましい。

【0090】

【実施例】以下に合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、何らそれらに限定されるものではない。

【0091】(1)まず、ホースの外層及び内層を形成するためのポリアミド及びETFEのベレットを以下の合成例1~10で準備した。

【0092】【合成例1】

(ポリアミドベレット1) 12-アミノデカン酸100質量部、トリス(2-アミノエチル)アミン0.5質量部を重合槽で熔融重合してポリアミド12(a)を

16

合成した。重合槽下部より抜出した熔融ポリマーはチラーで冷却後、ペレタイザーでベレット化した(以下、これをPAベレット1と称する。)

【0093】このPAベレット1について、相対粘度、末端カルボキシル基濃度、末端アミノ基濃度を測定した。その結果、相対粘度 $\eta_{\text{rel}} = 2.3$ 、 $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] = 12.5$ であった。

【0094】従って、 $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] (=12.5)$ は、式(1)の右辺 $= 2 \times 10^3 / (17.8 \eta_{\text{rel}} - 19.1) = 9.2$ を大きく上回り、式(1)の関係を満足するポリアミド12(a)であることが確認された。

【0095】【合成例2】

(ポリアミドベレット2) ポリアミドベレット2は、上記ポリアミド12(a)と、ポリアミド12(b)の混合物のベレットである。ポリアミド12(b)は、相対粘度 $\eta_{\text{rel}} = 2.87$ 、 $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] = 5.5$ であった。

【0096】従って、 $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] (=5.5)$ は、式(2)の右辺 $= 2 \times 10^3 / (17.8 \eta_{\text{rel}} - 19.1) = 6.3$ 未満であり、式(2)の関係を満足するポリアミド12(b)であることが確認された。

【0097】また、 $\eta_{\text{rel}} - \eta_{\text{rel}} = 0.57 \geq 0.3$ であり、ポリアミド12(a)、12(b)は、式(3)の関係も満足している。

【0098】ポリアミド12(a)からなるPAベレット1の30質量%と、上記ポリアミド12(b)の70質量%を、同方向2軸押出機(東芝機械製 TEM-75SS)を用いて温度 $240^\circ\text{C}$ 、滞留時間3分間にて熔融混練により混合した。押出機より吐出した熔融混合物をチラーで冷却後、ペレタイザーでベレット化した(以下、これをPAベレット2と称する。)

【0099】【合成例3】

(樹脂A) 懸濁重合により、ETFE(テトラフルオロエチレン/エチレン/パーフルオロブチル)エチレン $= 58/40.5/1.5$ (モル比)(以下、樹脂Aと称する。)を製造した。

【0100】【合成例4】

(樹脂B) 溶液重合により、ETFE(テトラフルオロエチレン/エチレン/酢酸ビニル/パーフルオロブチル)エチレン $= 57/38/4.8/0.2$ (モル比)(以下、樹脂Bと称する。)を製造した。

【0101】【合成例5】

(ベレット3(接着性ETFE)) 合成例3で合成した樹脂A100質量部、無水マレイン酸1.5質量部及び $\text{tert}$ -ブチルヒドロパーオキシド0.2質量部を同方向2軸押出機(東芝機械製 TEM-48SS)に供給し、シリンダーの熔融ゾーンを $300^\circ\text{C}$ 、滞留時間5分間にて混練した。吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、ベレットを作成した。

(10)

特開2002-357285

17

ペレットは水分除去のために120℃の電気炉で10時間乾燥した。かくして得られた乾燥ペレットをペレット3とする。

【0102】〔合成例6〕

(ペレット4(接着性ETFE))合成例3で合成した樹脂A100質量部、無水マレイン酸1.5質量部、tert-ブチルヒドロパーオキシド0.2質量部及びカーボンブラック(電気化学工業社製)11質量部を用いる以外は合成例5と同様にして乾燥ペレットを得た。このペレットをペレット4とする。

【0103】〔合成例7〕

(ペレット5(接着性ETFE))合成例3で合成した樹脂A100質量部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.2質量部を用い、シリンダーの熔融ゾーンを350℃、滞留時間3分間とする以外は合成例5と同様にして混練した。吐出したストランドから合成例5と同様にして乾燥ペレットを得た。このペレットをペレット5とする。

【0104】〔合成例8〕

(ペレット6(接着性ETFE))合成例4で合成した樹脂Bの100質量部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.8質量部を用い、シリンダーの熔融ゾーンを280℃、滞留時間3分間とする以外は合成例5と同様にして混練した。乾燥時間を2時間とする以外は合成例5と同様にして吐出したストランドから乾燥ペレットを得た。このペレットをペレット6とする。

【0105】〔合成例9〕

(ペレット7(接着性ETFE))合成例4で合成した樹脂Bの100質量部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.8質量部及びカーボンブラック(電気化学工業社製)12質量部を用い、シリンダーの熔融ゾーンを270℃、滞留時間5分間とする以外は合成例5と同様にして混練した。乾燥温度を110℃、乾燥時間を3時間とする以外は合成例5と同様にして吐出したストランドから乾燥ペレットを得た。このペレットをペレット7とする。

【0106】〔合成例10〕

(ペレット8)ETFE(アフロンLM740A、旭硝子社製)100質量部及びカーボンブラック(電気化学工業社製)15質量部を用いる以外は合成例5と同様にして乾燥ペレットを得た。このペレットをペレット8とする。

【0107】(2)以下の実施例1~12及び比較例1~2において、上記で得たペレット1~8を主として使用して多層共押出によりホースを形成した。

【0108】〔実施例1〕50mmφの押出機(長さ(L)/直径(D)=25、池貝社製FS50-25)を用いてホース外層を形成するシリンダーにPAペレット1を供給し、270℃で熔融させた。また、30mmφの押出機(L/D=24、田辺プラスチック社製VS

18

-30)を用いて内層を形成するシリンダーにペレット4を供給し、320℃で熔融させた。共ダイ温度を250℃とし、引取速度10m/minで2層共押出して外径8mm、内径6mmの積層ホースを形成した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表1に記載した。

【0109】〔実施例2〕50mmφの押出機(L/D=25、池貝社製FS50-25)を用いてホース外層を形成するシリンダーにポリアミド12(3030JLX2、宇部興産社製)を供給し、40mmφの押出機(L/D=24、田辺プラスチック社製VS-40)を用いて中間層を形成するシリンダーにPAペレット2を供給し、さらに30mmφの押出機(L/D=24、田辺プラスチック社製VS-30)を用いて内層を形成するシリンダーにペレット5を供給した。共ダイ温度を250℃とし、引取速度10m/minで3層共押出して外径8mm、内径6mmの積層ホースを形成した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表1に記載した。

【0110】〔実施例3〕ホース外層を形成するシリンダーにPAペレット1を供給し、内層を形成するシリンダーにペレット6を供給し、共ダイ温度を260℃とし、引取速度15m/minとする以外は実施例1と同様に2層共押出して、外径8mm、内径6mmの積層ホースを形成した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表1に記載した。

【0111】〔実施例4〕ホース外層を形成するシリンダーにPAペレット2を供給し、内層を形成するシリンダーにペレット7を供給する以外は実施例1と同様に2層共押出して、外径8mm、内径6mmの積層ホースを形成した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表1に記載した。

【0112】〔実施例5〕ホース外層を形成するシリンダーにPAペレット1を供給し、中間層を形成するシリンダーにペレット3を供給し、内層を形成するシリンダーには、ETFE(アフロンLM740A、旭硝子社製)100質量部に対してカーボンブラック(電気化学工業社製)20質量部を供給する以外は実施例2と同様に3層共押出して積層ホースを形成した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表1に記載した。

【0113】〔実施例6~7〕表1に示した高速の引取速度にする以外は実施例5と同様に3層共押出して積層ホースを形成した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表1に記載した。

【0114】〔実施例8〕中間層を形成するシリンダーにペレット6を供給し、引取速度を50m/minとする以外は実施例5と同様に3層共押出して積層ホースを

10

20

30

40

50

(11)

特開2002-357285

19

成形した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表2に記載した。

【0115】〔実施例9～12〕表2に記載の材料を用い、記載の層数とした以外は実施例3と同様に多層共押出して多層積層ホースを成形した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表2に記載した。

【0116】〔比較例1〕ホース外層を形成するシリンダーにポリアミド12（3030JLX2、宇部興産社製）を供給し、内層を形成するシリンダーには、ETFE（アフロンLM730A、旭硝子社製）を供給する以外は実施例1と同様に2層共押出して、外径8mm、内径6mmの積層ホースを成形した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表2に記載した。

\*

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
積層 構成	外層	5		PA12					
		4	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
		3	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
		2					LM(CB)	LM(CB)	LM(CB)
	内層	1							
層数			2層	3層	2層	2層	3層	3層	3層
引取速度			m/min	10	15	15	10	30	50
接着強度			N/cm	53	53	51	46	61	55
体積固有抵抗率			$\Omega \cdot \text{cm}$	$10^8$	$>10^8$	$10^8$	$10^8$	$10^8$	$10^8$
ガスバリアー性			$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$

【0119】（注）（略号は表2においても同じ）

LM：アフロンLM720A、旭硝子社製

PA11：ポリアミドF、BESN P20TL アトケム社製

PA12：ポリアミドF、3030JLX2、宇部興産社製

＊【0117】〔比較例2〕実施例2と同様の押出機を用い、ホース外層を形成するシリンダーにポリアミド12（3030JLX2、宇部興産社製）を供給し、中間層を形成するシリンダーにペレット3を供給し、内層を形成するシリンダーには、ETFE（アフロンLM730A 旭硝子社製）100質量部とカーボンブラック（電気化学工業社製）20質量部を供給し300℃で熔融混練した。共ダイ温度を250℃とし、引取速度を高速の50m/minとして3層共押出して外径8mm、内径6mmの積層ホースを成形した。接着強度、内層の体積固有抵抗率、チューブのガスバリアー性を測定した結果を表2に記載した。

【0118】

【表1】

CB：カーボンブラック、電気化学工業社製

LM(CB)：LMとCBとがLM/CB=100/20の質量比で混合された組成物。

【0120】

【表2】

(12)

特開2002-357285

21

22

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2
層 構 成	外			PA11	PA12	PA11		
	5							
	4	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA12	PA12
	3	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	LM	PA11
	2	LM	LM	PA11	PA11	LM		LM
内	1		PA11			PA11		
	層							
層数		3層	4層	4層	4層	6層	2層	3層
引取速度		m/min	50	10	10	10	10	50
接着強度		N/cm	66	61	67	68	7	18
体積固有抵抗		$\Omega \cdot \text{cm}$	$10^2$	$10^2$	$10^2$	$10^2$	$>10^4$	$10^2$
抗率								
ガスバリア		$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$	$<0.001$
一性								

【0121】

【発明の効果】表1～表2に示すように、本発明におい  
ては、引取速度(m/min)を10から30、さらに  
は50と増加させた場合であっても(実施例5～7)、  
接着強度(N/cm)は、66、61、55の値を保持\*

\*しており、接着強度は、実質的に引取速度に依存しない  
とすることができる。この点、比較例2においては、引  
取速度(m/min)を50にした場合は、接着強度  
(N/cm)は18にまで低下してしまうことと著しい  
対照をなしていることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

D

27/34

27/34

// B 2 9 K 27:18

B 2 9 K 27:18

77:00

77:00

B 2 9 L 23:00

B 2 9 L 23:00

(72)発明者 長島 雅子

(72)発明者 岩田 吾郎

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目47番地2

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

号 旭硝子株式会社内

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 碓部 典之

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA34 CA53 CB03

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

CB04 DA26 DB08 EA04

興産株式会社宇部ケミカル工場内

4F100 AK18A AK18C AK18J AK46A

(72)発明者 西岡 群皓

AK46B AK46D AK46J AL01A

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

AL06A BA02 BA03 BA04

興産株式会社宇部ケミカル工場内

BA07 DD31 GB32 JD05 JG03

JG04A JG04C JL11 YY00A

4F207 AA17 AA29 AE03 AE10 AG03

AG08 AH18 KA01 KA17 KB26